

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311346

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00 38/18	3 0 2 Z			

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-122305	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22)出願日	平成4年(1992)5月14日	(72)発明者	大神 正浩 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(72)発明者	直井 久 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(74)代理人	弁理士 大関 和夫

(54)【発明の名称】 高クリープ強度を有するフェライト系耐熱鋼

(57)【要約】

【目的】 本発明は、高温におけるクリープ破断特性および靱性の優れたフェライト系Cr含有W添加ボイラ鋼管用鋼を提供するものである。

【構成】 重量%で、C:0.01~0.15%、Si:0.01~0.80%、Mn:0.05~1.50%、Cr:8.00~13.00%、W:0.05~4.00%、V:0.05~0.50%、Nb:0.02~0.15%、Al:0.002~0.050%、N:0.010~0.110%を含有し、Co:0.01~5.00%、Cu:0.01~5.00%の1種または2種を含有し、あるいはさらにB:0.001~0.030%を含有し、かつ上記成分範囲のW、Co、Cu、CおよびNが、 $1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$ の関係式を満足することを特徴とする高温強度ならびに靱性に優れたフェライト系耐熱鋼。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 重量%で

C : 0.01~0.15%、  
 Si : 0.01~0.80%、  
 Mn : 0.05~1.50%、  
 Cr : 8.00~13.00%、  
 W : 0.05~4.00%、  
 V : 0.05~0.50%、  
 Nb : 0.02~0.15%、  
 Al : 0.002~0.050%、  
 N : 0.010~0.110%を含有し、さらに  
 Co : 0.01~5.00%、  
 Cu : 0.01~5.00%の1種または2種を含有し、  
 P : 0.030%以下、  
 S : 0.010%以下、  
 O : 0.015%以下に制限し、残部がFeおよび不可避の不純物よりなり、かつ上記成分範囲のW、Co、Cu、CおよびNが、  
 $1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$   
 の関係式を満足することを特徴とする高温強度ならびに靱性に優れたフェライト系耐熱鋼。

## 【請求項2】 重量%で

C : 0.01~0.15%、  
 Si : 0.01~0.80%、  
 Mn : 0.05~1.50%、  
 Cr : 8.00~13.00%、  
 W : 0.05~4.00%、  
 V : 0.05~0.50%、  
 Nb : 0.02~0.15%、  
 Al : 0.002~0.050%、  
 N : 0.010~0.110%を含有し、さらに  
 B : 0.001~0.030%、かつ  
 Co : 0.01~5.00%、  
 Cu : 0.01~5.00%の1種または2種を含有し、  
 P : 0.030%以下、  
 S : 0.010%以下、  
 O : 0.015%以下に制限し、残部がFeおよび不可避の不純物よりなり、かつ上記成分範囲のW、Co、Cu、CおよびNが、  
 $1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$   
 の関係式を満足することを特徴とする高温強度ならびに靱性に優れたフェライト系耐熱鋼。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フェライト系耐熱鋼に関するものであり、さらに詳しくは高温におけるクリープ破断特性および靱性の優れたフェライト系Cr含有ボイラ鋼管用鋼に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、火力発電においては熱効率を向上させる観点から蒸気条件の高温高压化が進められ、現行の超臨界圧条件から中間ステップを経て超々臨界圧条件に引き上げる計画が推進されている。このような発電条件の動向に伴い、ボイラ管等の材料選択において、耐酸化性と高温強度の観点から現在使用されている2・1/4Cr-1Mo鋼では適用が難しい。一方、オーステナイト系耐熱鋼の適用が考えられるが、コストアップ等の問題がある。したがって、この二者の間に位置する高強度高靱性のフェライト系耐熱鋼の開発が望まれている。

【0003】このような事情に鑑み、クリープ破断強度が従来材を大幅に上回る新しい鋼種が開発され提案が行われている。これまで9Cr-1Mo鋼および9Cr-2Mo鋼などの高Crフェライト系耐熱鋼が提案されているが、これらは何れも上記の超々臨界圧蒸気条件ではクリープ破断強度の点から適用が難しい。これらの要求特性を向上させた鋼が開発され、(Mo+W)とNb量の関係を定めてクリープ特性と靱性の向上を図ることが、特開昭61-69948号公報、特開昭61-231139号公報、特開昭62-297435号公報、特開昭62-297436号公報において開示されている。また、クリープ強度の向上に最適範囲のW、Nb添加が有効なことが、特開昭63-89644号公報において開示されている。

【0004】これらの鋼は従来の耐熱鋼にWを添加し、固溶強化、析出強化によりクリープ強度を飛躍的に高めた鋼であるが、靱性についての配慮に欠けていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のような事情を踏まえて、本発明は超々臨界圧ボイラなどで使用できるような高強度、高靱性を有するフェライト耐熱鋼を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の目的を達成するために、合金成分の最適化をはかり、Wの添加量を適正化すると同時に、CoおよびCuの積極的な利用等により、高温強度と靱性の優れたフェライト系耐熱鋼を提供するものである。すなわち、本発明の要旨とするところは下記のとおりである。

## 【0007】(1) 重量%で

C : 0.01~0.15%、  
 Si : 0.01~0.80%、  
 Mn : 0.05~1.50%、  
 Cr : 8.00~13.00%、  
 W : 0.05~4.00%、  
 V : 0.05~0.50%、  
 Nb : 0.02~0.15%、  
 Al : 0.002~0.050%、  
 N : 0.010~0.110%

3

を含有し、さらに

Co: 0.01~5.00%、

Cu: 0.01~5.00%

の1種または2種を含有し、

P: 0.030%以下、

S: 0.010%以下、

O: 0.015%以下

に制限し、残部がFeおよび不可避の不純物よりなり、

かつ上記成分範囲のW、Co、Cu、CおよびNが、

$$1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$$

の関係式を満足することを特徴とする高温強度ならびに  
10 韌性に優れたフェライト系耐熱鋼。

【0008】(2) 重量%で

C: 0.01~0.15%、

Si: 0.01~0.80%、

Mn: 0.05~1.50%、

Cr: 8.00~13.00%、

W: 0.05~4.00%、

V: 0.05~0.50%、

Nb: 0.02~0.15%、

Al: 0.002~0.050%、

N: 0.010~0.110%

を含有し、さらに

B: 0.001~0.030%、

かつ

Co: 0.01~5.00%、

Cu: 0.01~5.00%

の1種または2種を含有し、

P: 0.030%以下、

S: 0.010%以下、

O: 0.015%以下

に制限し、残部がFeおよび不可避の不純物よりなり、

かつ上記成分範囲のW、Co、Cu、CおよびNが、

$$1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$$

の関係式を満足することを特徴とする高温強度ならびに  
20 韌性に優れたフェライト系耐熱鋼。

【0009】

【作用】以下、本発明の各成分の含有量の限定理由について説明する。Cは主にMC(Mは合金元素を指す、以下も同じ)およびM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型の炭化物として析出し、強度および韌性に大きな影響を及ぼす。0.01%未満では析出量が少なく、析出強化に不十分であり、0.15%超では韌性が低下するとともに、炭化物の凝集粗大化が促進され、高温長時間側のクリープ破断強度を低下させるので、0.01~0.15%に限定する。

【0010】Siは脱酸効果、強度確保および耐酸化性のために添加されるが、韌性に悪影響を及ぼす元素である。したがって、脱酸、強度、耐酸化性の点から下限を0.01%とし、韌性の点から上限を0.80%とした。Mnは脱酸のためのみでなく、強度の改善に必要な

4

元素であり、最低0.05%以上の添加が必要である。

しかし、過剰な添加は高温強度および韌性を低下させるため上限を1.50%とした。

【0011】Crは高温の耐酸化性を確保する上で必要不可欠な元素であり、マトリックス中へM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物を析出させる効果を有し、高温強度を高める。8.00%未満では高温での耐酸化性が不足となり、高温強度も低下する。一方、13.00%超ではδフェライトの抑制が難しくなり、強度と韌性の低下が生じるので、Cr量を8.00~13.00%に限定する。

【0012】Wは固溶強化とM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>の微細析出に寄与すると同時に、炭化物の凝集粗大化を抑制し、高温長時間側のクリープ破断強度を著しく向上させる。最低0.05%以上が必要であるが、4.00%を超えると、δフェライトと粗大なLaves相が生成しやすくなり、高温強度と韌性を低下させるため、0.05~4.00%とした。

【0013】Vは析出強化元素として微細な炭窒化物を析出し、高温強度を高める。0.05%未満では効果が不十分であり、0.50%超ではV(C、N)の粗大化を招くだけでなく、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>として析出し得るC量を減少させ、高温強度を低下させるので、0.05~0.50%に限定する。Nbは炭窒化物として析出し、高温強度を高めるとともに、組織微細化の作用により韌性を改善するため、最低0.02%が必要である。しかし0.15%を超えて過剰に添加すると、焼ならし温度ではマトリックスに完全に固溶しきれず、十分な強化効果が得られないので、0.02~0.15%に限定する。

【0014】Alは脱酸材として使われるが、その含有量は結晶粒径や機械的性質に大きな影響を及ぼす。0.002%未満では脱酸材として不十分であり、0.050%超ではクリープ破断強度が低下するので、0.002~0.050%に限定する。Nは窒化物または炭窒化物を析出させ、高温強度を高める重要な元素の一つである。0.010%以上の添加により効果を発揮するが、0.110%を超えると、窒化物の粗大化と韌性の低下をもたらすだけでなく、製造上も困難となるため、0.010~0.110%に限定する。

【0015】Coの積極的な利用は本発明の大きな特徴の一つである。Coはオーステナイト生成元素であり、δフェライトの生成を抑制すると同時に、析出物を安定化させ、高温強度を高める。0.01%未満では効果が小さく、また5.00%超ではコストが高く、脆化が起こりやすくなるので、0.01~5.00%に限定する。

【0016】Cuはオーステナイト生成元素であり、δフェライトの生成を抑制する。0.01%未満では効果が小さく、また5.00%超では脆化が起こりやすくなるので、0.01~5.00%に限定する。Bは粒界強化およびM<sub>23</sub>(C、B)<sub>6</sub>などとして析出強化をもたら

5

すため、高温強度を向上する。0.001%未満では効果が不十分であり、また0.030%超では粗大なB含有相を生じさせ、脆化を起こすため、0.001~0.030%と限定する。

【0017】Pは焼戻し脆化および再熱割れ感受性に悪影響を及ぼすため、上限を0.030%とした。Sは靱性劣化、異方性および再熱割れ感受性の増大の原因となるので、上限を0.010%とした。Oは靱性に悪影響を及ぼす酸化物の生成の原因となるので、上限を0.015%とした。

【0018】さらに、本発明によればクリープ破断強度ならびに靱性の改善のため、 $\delta$ フェライトが存在しないマルテンサイト単相組織とするために、W、Co、Cu量の適正バランスが規定される。本発明者らは上記成分範囲内のW、Co、Cu、CおよびNが、

$$1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$$

を満足すれば、 $\delta$ フェライトの生成を抑制してクリープ強度ならびに靱性を改善できることを見出した。

【0019】尚、本発明は高クリープ破断強度を有する耐熱鋼を提供するものであるので、本発明鋼を製造するのに、使用目的に応じて種々の製造方法および熱処理方法を採用することが可能であり、これらの方法の採用により本発明の効果は何等妨げられるものではない。本発明鋼は鋼管のみならず、厚板および薄板の形で提供することも可能であり、熱間圧延まま、もしくは必要とされる熱処理を施した板を用いて種々の耐熱材料の形状で使うことが可能であって、本発明の効果に何等影響を与えない。

【0020】以上の鋼管、板、各種形状の耐熱部材には

6

それぞれ目的、用途に応じて各種熱処理を施すことが可能であって、また本発明の効果を十分に発揮する上で重要である。通常は焼ならし+焼戻し工程を経て製品とする場合が多いが、これに加えて焼入れ、焼戻し、焼ならし工程を単独で、あるいは併用して施すことが可能であり、また有用である。材料特性の十分な発現に必要な範囲で、以上の工程はおおのこの工程を複数回繰り返して適用することもまた可能であって、本発明の効果に何等影響を与えるものではない。

10 【0021】以上の工程を適宜選択して、本発明鋼の製造プロセスに適用すればよい。

【0022】

【実施例】表1に示す化学組成を有する本発明鋼(N<sub>o</sub>. 1~7)と比較鋼(N<sub>o</sub>. 8~10)を真空誘導溶解炉にて溶製し、各20kgのインゴットに鑄造し、熱延によって厚さ15mmの板とした後、1080℃×60分の焼ならし、780℃×60分の焼戻しを施した後、600℃で200MPaと650℃で150MPaの2条件のクリープ破断試験および600℃で3000時間時効後の0℃におけるシャルピー衝撃試験を実施した。その結果を表2に示す。表2から明らかなように、本発明鋼は何れの条件においてもクリープ破断時間が比較鋼の2~3倍以上であり、かつ600℃で3000時間時効後のシャルピー吸収エネルギーが比較鋼と同等以上であり、従来鋼より高い温度で利用できるものと考えられる。

20

【0023】

【表1】

【0024】

【表2】

	C	Si	Mn	Cr	W	V	Nb	Co	Cu	A $\delta$	N	B	1.5W-2Co-Cu -40C-30W
1	0.06	0.29	0.21	8.35	3.64	0.34	0.05	4.41	—	0.032	0.076	0.009	-8.04
2	0.11	0.09	1.07	10.24	1.64	0.21	0.13	0.59	—	0.012	0.037	—	-4.23
3	0.13	0.38	0.75	11.94	0.82	0.30	0.06	—	3.25	0.005	0.057	0.015	-8.93
4	0.08	0.06	0.46	9.24	3.23	0.26	0.04	—	0.90	0.022	0.048	—	-0.70
5	0.09	0.21	0.34	10.12	2.33	0.11	0.03	1.17	1.63	0.014	0.060	0.012	-5.88
6	0.12	0.23	0.82	9.53	1.18	0.19	0.12	3.58	1.05	0.006	0.054	0.020	-12.86
7	0.08	0.49	0.51	10.48	2.76	0.20	0.12	1.17	1.63	0.018	0.049	—	-4.50
8	0.07	0.62	0.80	15.56	2.56	0.22	0.21	—	2.03	0.052	0.009	0.053	-1.26
9	0.13	0.15	0.51	11.78	5.55	0.71	0.28	2.21	—	0.103	0.029	—	-2.17
10	0.04	0.94	1.87	8.24	1.23	0.25	0.10	—	—	0.033	0.005	—	0.10
本 発 明 鋼													
比 較 鋼													

(5)

特開平5-311346



		破断時間 (h)		600 °C, 3000h 時効後 0 °Cでのシャルピー 吸収エネルギー (J)
		600 °C, 200MPa	650 °C, 150MPa	
本 発 明 鋼	1	11,776.2	1,136.4	94
	2	10,054.2	1,002.3	108
	3	9,276.7	978.3	135
	4	11,289.4	1,098.7	92
	5	10,110.8	1,087.6	116
	6	9,876.2	962.6	142
	7	10,087.5	1,046.2	98
比 較 鋼	8	5,730.1	537.8	101
	9	6,739.5	689.4	67
	10	4,987.2	483.0	113

【0025】

【発明の効果】以上の如く本発明鋼は従来のフェライト系耐熱鋼に比べ、装置の高温化、高压化に対応できる高温強度の増大を達成した鋼であり、靱性等実用上の特性

も優れており、超々臨界圧火力発電、原子力発電など多くの分野への適用ができ、産業界に貢献するところが極めて大きい。

**[Title of the Invention] FERRITE HEAT RESISTING STEEL HAVING HIGH CREEP STRENGTH**

**[Abstract]**

**[Object]**

The present invention provides Cr-containing, W-added ferrite steel for boiler steel pipe having creep rupture property and toughness at a high temperature.

**[Constitution]**

Ferrite heat resisting steel excellent in strength at a high temperature and toughness, characterized by containing % by weight of C: 0.01 to 0.15 %, Si: 0.01 to 0.80 %, Mn: 0.05 to 1.50 %, Cr: 8.00 to 13.00 %, W: 0.05 to 4.00 %, V: 0.05 to 0.50 %, Nb: 0.02 to 0.15 %, Al: 0.002 to 0.050 %, and N: 0.010 to 0.110 %; containing at least one or two of Co: 0.01 to 5.00 %, and Cu: 0.01 to 5.00 %; or containing further B: 0.001 to 0.030 %; and satisfying a relational expression of  $1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$  by the W, Co, Cu, C and N in the above-described constituent range.

**[Scopes of the Patent Claims]**

**[Claim 1]**

Ferrite heat resisting steel excellent in strength at a high temperature and toughness, characterized by containing % by weight of:

C: 0.01 to 0.15 %,

Si: 0.01 to 0.80 %,

Mn: 0.05 to 1.50 %,

Cr: 8.00 to 13.00 %,

W: 0.05 to 4.00 %,

V: 0.05 to 0.50 %,

Nb: 0.02 to 0.15 %,

Al: 0.002 to 0.050 %, and

**N: 0.010 to 0.110 %;**

**containing further at least one or two of**

**Co: 0.01 to 5.00 %, and**

**Cu: 0.01 to 5.00 %;**

**restricting**

**P: 0.030 or less,**

**S: 0.010 % or less,**

**O: 0.015 % or less, and the remainder being Fe and inevitable impurities; and  
satisfying a relational expression of  $1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$  by the W, Co, Cu, C  
and N in the above-described constituent range.**

**[Claim 2]**

**Ferrite heat resisting steel excellent in strength at a high temperature and  
toughness, characterized by containing % by weight of:**

**C: 0.01 to 0.15 %,**

**Si: 0.01 to 0.80 %,**

**Mn: 0.05 to 1.50 %,**

**Cr: 8.00 to 13.00 %,**

**W: 0.05 to 4.00 %,**

**V: 0.05 to 0.50 %,**

**Nb: 0.02 to 0.15 %,**

**Al: 0.002 to 0.050 %, and**

**N: 0.010 to 0.110 %;**

**containing further at least one or two of**

**B: 0.001 to 0.030 %,**

**Co: 0.01 to 5.00 %, and**

**Cu: 0.01 to 5.00 %;**

**restricting**



**P: 0.030 or less,**

**S: 0.010 % or less,**

**O: 0.015 % or less, and the remainder being Fe and inevitable impurities; and satisfying a relational expression of  $1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$  by the W, Co, Cu, C and N in the above-described constituent range.**

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Industrially Applicable Field]**

**The present invention relates to ferrite heat resisting steel, and more particularly to Cr-containing ferrite steel for boiler steel pipe having creep rupture property and toughness at a high temperature.**

**[0002]**

**[Prior Art]**

**In recent years, the realization of high temperature and high pressure under steam conditions is intended in view of improving heat efficiency in thermal power generation. In this respect, a project for elevating the present supercritical pressure conditions to ultra-supercritical pressure conditions through intermediate steps is propelled. According to circumstances of such power generation conditions, it is difficult to apply 2 1/4 Cr-1 Mo steel which is used at present in case of selecting materials for boiler pipes and the like in view of resistance to oxidation and strength at elevated temperature. On the other hand, it is considered that austenitic heat resisting steel is applied, but there are a cost problem and the like. In these circumstances, developments for ferrite heat resisting steel having high strength and high toughness which is positioned in between both the above-mentioned steels.**

**[0003]**

**In view of the circumstances as mentioned above, new types of steel having remarkably higher creep rupture strength than that of a conventional material are**

developed and proposed. Although high Cr ferrite heat resisting steels such as 9 Cr-1 Mo steel and 9 Cr-2 Mo steel have been heretofore proposed, it is difficult to apply any of these steel materials under the above-described ultra-supercritical pressure conditions in view of the creep rupture strength. There is disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open Nos. 61-69948, 61-231139, 62-297435, and 62-297436 that steel the demand characteristic of which are improved is developed, whereby a relationship between amounts of (Mo + W) and Nb is established to improve creep characteristics and toughness. Moreover, it is also disclosed in Japanese Patent Application Laid-Open No. 63-89644 that addition of W and Nb in the optimum range is effective for improving creep strength.

[0004]

Although these steels are those which are prepared by adding W to a conventional heat resisting steel to elevate dramatically creep strength due to solute strengthening and deposition strengthening, there is a lack for consideration of toughness.

[0005]

[Problem to be Solved by the Invention]

In view of the circumstances, an object of the present invention is to provide ferrite heat resisting steel having high strength and high toughness, which can be used in ultra-supercritical pressure boilers and the like.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

In order to achieve the above-mentioned object, the present invention provides ferrite heat resisting steel being excellent in high temperature strength and toughness wherein an alloy component is optimized, an application amount of W is also optimized, and Co and Cu are used actively. Namely, the subject matter of the invention is as follows.

[0007]

**Ferrite heat resisting steel excellent in strength at a high temperature and toughness, characterized by containing % by weight of:**

**C: 0.01 to 0.15 %,**

**Si: 0.01 to 0.80 %,**

**Mn: 0.05 to 1.50 %,**

**Cr: 8.00 to 13.00 %,**

**W: 0.05 to 4.00 %,**

**V: 0.05 to 0.50 %,**

**Nb: 0.02 to 0.15 %,**

**Al: 0.002 to 0.050 %, and**

**N: 0.010 to 0.110 %;**

**containing further at least one or two of**

**Co: 0.01 to 5.00 %, and**

**Cu: 0.01 to 5.00 %;**

**restricting**

**P: 0.030 or less,**

**S: 0.010 % or less,**

**O: 0.015 % or less, and the remainder being Fe and inevitable impurities; and**

**satisfying a relational expression of  $1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$  by the W, Co, Cu, C**

**and N in the above-described constituent range.**

**[0008]**

**Ferrite heat resisting steel excellent in strength at a high temperature and toughness, characterized by containing % by weight of:**

**C: 0.01 to 0.15 %,**

**Si: 0.01 to 0.80 %,**

**Mn: 0.05 to 1.50 %,**

**Cr: 8.00 to 13.00 %,**

**W: 0.05 to 4.00 %,**

**V: 0.05 to 0.50 %,**

**Nb: 0.02 to 0.15 %,**

**Al: 0.002 to 0.050 %, and**

**N: 0.010 to 0.110 %;**

**containing further at least one or two of**

**B: 0.001 to 0.030 %,**

**Co: 0.01 to 5.00 %, and**

**Cu: 0.01 to 5.00 %;**

**restricting**

**P: 0.030 or less,**

**S: 0.010 % or less,**

**O: 0.015 % or less, and the remainder being Fe and inevitable impurities; and**

**satisfying a relational expression of  $1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N$  by the W, Co, Cu, C**

**and N in the above-described constituent range.**

**[0009]**

**[Functions]**

**In the following, reasons for restricting the respective components of the present invention will be described. C is deposited primarily in the form of carbides of MC (M designates an alloy element, and those designated below are the same) and  $M_{23}C_6$  types, whereby strength and toughness of the resulting steel are influenced remarkably by these C-component. When an application amount of C is less than 0.01 %, an amount of deposition is small so that it is insufficient for intensifying deposition, while when an application amount is more than 0.15 %, toughness decreases, besides macroaggregation of carbides is promoted, whereby creep rupture strength on a side of high temperature and long period of time decreases. Thus, the application amount of C is limited to 0.01 to 0.15 %.**

**[0010]**

Although Si is added for achieving deoxidation effect, strength assurance, and oxidation resistance, toughness is affected adversely by Si. Accordingly, the lower limit of an application amount of Si is determined as 0.01 % in view of deoxidation, strength, and oxidation resistance, while the upper limit thereof is determined as 0.80 % in view of toughness. Mn is an element which is required not only for deoxidation, but also for improvements in strength, and hence an amount of 0.05 % Mn at the minimum is to be added. However, since excessive addition thereof results in deterioration of strength at elevated temperature and toughness, so that the upper limit thereof is restricted to 1.50 %.

**[0011]**

Cr is an indispensable element to assure oxidation resistance at elevated temperature and has an effect for depositing  $M_{23}C_6$  type carbides in a matrix, whereby strength at elevated temperature is elevated. When an application amount of Cr is less than 8.0 %, oxidation resistance at elevated temperature becomes insufficient, so that strength at elevated temperature decreases also. On the other hand, when the application amount of Cr is more than 13.00 %, it becomes difficult to suppress  $\delta$ -ferrite, whereby strength and toughness decrease, and thus, a Cr amount to be added is restricted to 8.00 to 13.00 %.

**[0012]**

W contributes to solid strengthening and minute deposition of  $M_{23}C_6$ , besides macroaggregation of carbides is suppressed, whereby creep rupture strength on a side of high temperature and long period of time is remarkably elevated. An amount of W is required to be 0.05 % at the minimum, but when the amount exceeds 4.00 %,  $\delta$ -ferrite and coarse Laves phase are produced easily, resulting in decrease of strength at elevated temperature and toughness, and accordingly, an application amount of W is restricted to 0.05 to 4.00 %.

**[0013]**

**V functions to be an element for intensifying deposition and it deposits minute carbonitrides, whereby strength at elevated temperature is increased. When an application amount of V is less than 0.05 %, sufficient effects cannot be obtained, while when the amount exceeds 0.50 %, not only results in grain coarsening of V (C, N), but also decreases a C amount which can deposit as  $M_{23}C_6$ , whereby strength at elevated temperature is reduced. Thus, the amount of V is restricted to 0.05 to 0.50 %. Since Nb is deposited as a carbonitride which elevates strength at elevated temperature and improves toughness due to action of microstructural refinement, Nb is required to be 0.02 % at the minimum. However, when it is excessively added at an amount more than 0.15 %, Nb cannot be completely solid-solved in a matrix at a normalizing temperature, whereby sufficient strengthening effects cannot be obtained. Hence, an application amount of Nb is restricted to 0.02 to 0.15 %.**

**[0014]**

**Al is used for a deoxidizer and a content thereof influences remarkably crystal particle diameter and mechanical properties. When an amount of Al is less than 0.002 %, it cannot function as a sufficient deoxidizer, while the amount exceeds 0.050 %, creep rupture strength decreases, so that the amount of Al to be added is restricted to 0.002 to 0.050 %. N is one of important elements which deposits nitrides or carbonitrides to improve strength at elevated temperature. 0.010 % or more of an application amount of N exerts effects thereof, but when the amount exceeds 0.110 %, it brings about not only coarsening of nitrides and decrease in toughness, but also manufacturing thereof becomes difficult. Hence, an application amount of N is limited to 0.010 to 0.110 %.**

**[0015]**

**To use positively Co is one of significant characteristics of the present invention. Co is an element for producing austenite; it suppresses production of  $\delta$ -ferrite, besides it stabilizes a deposit to improve strength at elevated temperature. When an application amount of Co is less than 0.01 %, the resulting effect is small, while when it exceeds 5.00 %,**



a cost of the resulting product increases, and further embrittlement occurs easily, so that the application amount is limited to 0.01 to 5.00 %.

[0016]

Cu is an austenite producing element and suppresses production of  $\delta$ -ferrite. When an application amount of Cu is less than 0.01 %, the effects thereof is small, while when it exceeds 5.00 %, embrittlement occurs easily, so that the amount is restricted to 0.01 to 5.00 %. Since B brings about grain boundary strengthening and deposition strengthening in the form of  $M_{23}(C, B)_6$  and the like, strength at elevated temperature is improved. When an application amount of B is less than 0.001 %, the effect thereof is insufficient, while when the amount exceeds 0.030 %, a coarse B-containing phase arises, so that embrittlement occurs. Thus, the amount is limited to 0.001 to 0.030 %.

[0017]

Since temper brittleness and reheat cracking sensitivity are adversely affected by P, the upper limit of an application amount thereof is 0.030 %. Since S leads to deterioration in toughness and increases in anisotropy and reheat cracking sensitivity, the upper limit of an application amount of S is limited to 0.010 %. Since O becomes a cause for producing an oxide by which toughness is adversely affected, the upper limit of an application amount of O is restricted to 0.015 %.

[0018]

Furthermore, an adequate balance among amounts of W, Co, and Cu is established in accordance with the present invention for obtaining a martensite single-phase texture wherein no  $\delta$ -ferrite exists in order to improve creep rupture strength and toughness. In this respect, the present inventors have found that when W, Co, Cu, C and N in the above-described component ranges satisfy the following formula:

$$1.5W - 2Co - Cu \leq 40C + 30N,$$

production of  $\delta$ -ferrite can be suppressed, and creep strength and toughness can be improved.

**[0019]**

**It is to be noted that since an object of the present invention is to provide heat resisting steel having high creep rupture strength, a variety of manufacturing methods and heat treating methods may be applied in response to intended purposes. However, it is also to be noted that any of advantageous effects of the invention is not counteracted by the application of these methods. The steel of the present invention may be provided in the form of not only steel pipe, but also a plate and a sheet. Such steel may be used in a variety of forms in heat resisting materials by the use of a plate which is the one hot-rolled without applying any other treatment, or a plate to which a necessary heat treatment has been applied. As a result, the advantageous effects obtained by the present invention are never influenced.**

**[0020]**

**A variety of thermal treatments may be applied to the above-described steel pipes, plates, and heat resisting members having a variety of shapes in response to purposes and use applications, respectively. Besides, such thermal treatments are important for exerting sufficiently the advantageous effects of the present invention. Usually, although there are many cases in which a product is obtained through normalizing + tempering steps in the invention, in addition to these steps, quenching, tempering, and normalizing steps may be applied alone or in combination of them, and it is also useful. The above-mentioned steps may be applied such that any of these steps may be repeated over plural times within a range wherein sufficient developing of material characteristics is required. In this respect, however, no advantageous effects of the invention are influenced by the above-mentioned modifications.**

**[0021]**

**Accordingly, the above-mentioned steps may be arbitrarily selected to apply them to manufacturing processes of the steel according to the present invention.**

**[0022]**

**[Examples]**

The steels of the invention (Nos. 1 to 7) and comparative steels (Nos. 8 to 10) having chemical compositions shown in table 1, respectively, were molten in a vacuum induction melting furnace to cast ingots having 20 kg weight, respectively, and each of the resulting ingots was hot-rolled to obtain a plate having 15 mm thickness. Thereafter, the plate was normalized at 1080°C for 60 minutes, and tempered at 780°C for 60 minutes. Then, creep rupture test under two conditions of 600°C in 200 MPa and 650°C in 150 MPa were conducted with respect to the resulting sample plate, while Charpy impact test was conducted at 0°C with respect to the sample plate aged after 3000 hours at 600°C. The results obtained are shown in table 2. As is apparent from the table 2, the steels of the present invention exhibit two to three times longer creep rupture time than that of comparative steels under all the conditions applied, and further Charpy absorbed energy of each of the present invention steels aged after 3000 hours at 600°C is equal to or more than that of the comparative steels. Accordingly, it may be considered that the steels of the invention can be used at a higher temperature than that of prior art steels.

**[0023]**

[Table 1]

	C	Si	Mn	Cr	W	V	Nb	Co	Cu	Al	N	B	1.5W-2Co-Cu -40C-30W	
The Present Invention Steels	1	0.06	0.29	0.21	8.35	3.64	0.34	0.05	4.41	–	0.032	0.076	0.009	-8.04
	2	0.11	0.09	1.07	10.24	1.64	0.21	0.13	0.59	–	0.012	0.037	–	-4.23
	3	0.13	0.38	0.75	11.94	0.82	0.30	0.06	–	3.25	0.005	0.057	0.015	-8.93
	4	0.08	0.06	0.46	9.24	3.23	0.26	0.04	–	0.90	0.022	0.048	–	-0.70
	5	0.09	0.21	0.34	10.12	2.33	0.11	0.03	1.17	1.63	0.014	0.060	0.012	-5.88
	6	0.12	0.23	0.82	9.53	1.18	0.19	0.12	3.58	1.05	0.006	0.054	0.020	-12.86
	7	0.08	0.49	0.51	10.48	2.76	0.20	0.12	1.17	1.63	0.018	0.049	–	-4.50
Comparative Steels	8	0.07	0.62	0.80	15.56	2.56	0.22	0.21	–	2.03	0.052	0.009	0.053	-1.26
	9	0.13	0.15	0.51	11.78	5.55	0.71	0.28	2.21		0.103	0.029	–	-2.17
	10	0.04	0.94	1.87	8.24	1.23	0.25	0.10		–	0.033	0.005	–	0.10

[0024]

[Table 2]

		Rupture Time (h)		Charpy Absorbed Energy (J) at 0°C of Sample Aged after 3000 h at 600°C
		600°C, 200MPa	650°C, 150MPa	
The Present Invention Steels	1	11,776.2	1,136.4	94
	2	10,054.2	1,002.3	108
	3	9,276.7	978.3	135
	4	11,289.4	1,098.7	92
	5	10,110.8	1,087.6	116
	6	9,876.2	962.6	142
	7	10,087.5	1,046.2	98
Comparative Steels	8	5,730.1	537.8	101
	9	6,739.5	689.4	67
	10	4,987.2	483.0	113

[0025]

[Effect of the Invention]

As mentioned above, the steel according to the present invention is the one which has achieved increase in strength at elevated temperature, whereby it can respond to tendencies of high temperature and high pressure required for equipment in comparison with conventional ferrite heat resisting steel. The steel of the invention is also excellent in practical characteristics such as toughness, so that the steel of the invention is applicable for a variety of fields such as ultra-supercritical pressure thermal power generation, and atomic power generation, whereby the invention can extremely advantageously contribute to industrial world.